ТЕХНОСФЕРНАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ
TECHNOSPHERE SAFETY





УДК 614.84 *Научная статья*
https://doi.org/10.23947/2541-9129-2023-7-3-7-13

Теплоустойчивость теллурида кадмия в инфракрасных детекторах для мониторинга пожарной обстановки

А.В. Мозжерин ✉, Н.Н. Паклин
Сибирский федеральный университет, г. Красноярск, Российская Федерация
✉ Amozzherin@sfu-kras.ru

Аннотация
Введение. Тепловое воздействие пожара на технические средства — распространенная и серьезная проблема. В этой связи представляется актуальной задачей исследование физико-химических и тепловых превращений в устройствах на основе теллурида кадмия при техногенных или природных пожарах. По ряду материалов подобные исследования не проводились, а имеющиеся результаты недостаточны или узкопрофильны. В предложенной статье представлены новые данные по дефектостойкости и применимости материала в зависимости от теплового воздействия. Цель исследования — изучение особенностей деградации под воздействием экстремальных температур для создания новых материалов с заданными свойствами.
Материалы и методы. Исследовались образцы теллурида кадмия (CdTe), используемые в солнечных панелях и детекторах. В практической части работы оценивалось тепловое воздействие на образец обычных и экстремальных температур с последующим изучением материала методами просвечивающей электронной микроскопии. Эксперименты имитировали зону теплового воздействия пожара. Расчетно-теоретическая работа заключалась в совершенствовании математической модели физико-химических превращений и эволюции дефектов при тепловом воздействии до 1092 °C. Математическая модель учитывала теплодозу, характерную для неуправляемого горения. Для решения уравнений задействовали программный пакет Maple.
Результаты исследования. Визуализировано формирование дефектов в образце CdTe при существенно разных уровнях теплового воздействия. Нижняя граница — около 20 °C, верхняя — более 600 °C. Детально проработаны превращения в контрольных образцах CdTe при воздействии температуры до 1092 °C с шагом 15 °C. Точечные дефекты, обусловленные воздействием температуры, представлены как фактор разрушения материала, а следовательно, и сбоев в работе устройства. Решена система уравнений, которая учитывает комплекс параметров: частоту колебаний атомов в решетке, температуру, концентрации узлов CdTe, междоузельных атомов и вакансий, миграцию и присоединение междоузельных атомов и вакансий. Графически представлены концентрации вакансий и междоузельных атомов в образцах CdTe в зависимости от толщины и температуры. Итоги научных изысканий позволяют утверждать, что детекторы на основе CdTe относительно корректно работают только при теплодозе до 400 °C. В диапазонах 400–600 °C дефектная сеть материала активно эволюционирует, препятствуя разрушению. Однако дальнейшее увеличение теплового воздействия приводит к полной деградации оборудования, что не позволяет использовать теллурид кадмия в экстремальных условиях даже непродолжительное время.
Обсуждение и заключение. Предложенная усовершенствованная модель физико-химических превращений в устройствах на основе CdTe в зонах теплового воздействия позволит более избирательно подходить к вопросу использования оборудования. Кроме того, необходимо совершенствовать материалы и повышать их стойкость к экстремальным температурам.

Ключевые слова: теллурид кадмия, формирование дефектов в образце CdTe, концентрация узлов, концентрация вакансий, междоузельные атомы CdTe

Благодарности: авторы выражают признательность коллегам из лаборатории нанодисперсных и композиционных материалов ФГБНУ «ФИЦ КНЦ СО РАН». Кроме того, благодарим редакционную команду журнала и рецензента за компетентную экспертизу и ценные рекомендации по улучшению статьи.

Для цитирования. Мозжерин А.В., Паклин Н.Н. Теплоустойчивость теллурида кадмия в инфракрасных детекторах для мониторинга пожарной обстановки. *Безопасность техногенных и природных систем*. 2023;7(3):7–13. https://doi.org/10.23947/2541-9129-2023-8-3-7-13

Original article

Thermal Stability of Cadmium Telluride in Infrared Detectors for Monitoring Fire Conditions

Aleksandr V. Mozzherin ✉, **Nikolay N. Paklin**
Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russian Federation
✉ Amozzherin@sfu-kras.ru

Abstract
Introduction. Thermal effect of fire on technical means is a common and serious problem. In this regard, it seems an urgent task to study physicochemical and thermal transformations in devices based on cadmium telluride during man-made or natural fires. For a number of materials, such studies have not been conducted, and the available results are insufficient or narrowly focused. The proposed article presents new data on the defect resistance and applicability of the material depending on the thermal effect. The work objective is to study the features of degradation under the influence of extreme temperatures to create new materials with specified properties.
Materials and Methods. Cadmium telluride (CdTe) samples used in solar panels and detectors were studied. In the practical part of the work, the thermal effect on the sample of normal and extreme temperatures was evaluated, followed by the study of the material by transmission electron microscopy methods. The experiments simulated a zone of thermal impact of a fire. The computational and theoretical work consisted in improving the mathematical model of physical and chemical transformations and the evolution of defects under thermal influence up to 1092 °C. The mathematical model took into account the heat dose characteristic of uncontrolled combustion. The Maple software package was used to solve the equations.
Results. The formation of defects in a CdTe sample at significantly different levels of thermal exposure was visualized. The lower limit was about 20 °C, the upper one was more than 600 °C. Transformations in CdTe control samples under the influence of temperatures up to 1092 °C with a step of 15 °C were worked out in detail. Point defects caused by the influence of temperature were presented as a factor of destruction of the material, and consequently, failures in the operation of the device. A system of equations was solved that takes into account a set of parameters: the frequency of vibrations of atoms in the lattice, temperature, concentrations of CdTe nodes, interstitial atoms and vacancies, migration and attachment of interstitial atoms and vacancies. The concentrations of vacancies and interstitial atoms in CdTe samples depending on thickness and temperature were graphically presented. The results of scientific research allowed us to assert that CdTe-based detectors worked relatively correctly only at a heat dose of up to 400 °C. In the ranges of 400-600 °C, the defective network of the material actively evolved, preventing destruction. However, a further increase in thermal exposure led to complete degradation of the equipment, which did not allow the use of cadmium telluride in extreme conditions, even for a short time.
Discussion and Conclusion. The proposed improved model of physical and chemical transformations in CdTe-based devices in heat-affected areas will allow a more selective approach to the use of equipment. In addition, it is necessary to improve materials and increase their resistance to extreme temperatures.

Keywords: cadmium telluride, formation of defects in a CdTe sample, density of nodes, vacancy concentration, CdTe interstitial atoms

Acknowledgements: the authors express their gratitude to colleagues from the Laboratory of Nanodisperse and Composite Materials of the Federal Research Center "Krasnoyarsk Science Center of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences". In addition, the authors would like to thank the Editorial Team of the Journal and the Reviewer for attentive attitude to the article and suggestions made that helped to improve its quality.

For citation. Mozzherin AV, Paklin NN. Thermal Stability of Cadmium Telluride in Infrared Detectors for Monitoring Fire Conditions. *Safety of Technogenic and Natural Systems*. 2023;7(3):7–13. https://doi.org/10.23947/2541-9129-2023-7-3-7-13

Введение. Теллурид кадмия (CdTe) — бинарное химическое соединение кадмия (Cd) и теллура (Te), прямозонный полупроводник группы A_2B_6. Благодаря высокой температуре плавления и нерастворимости, это одно из самых стабильных соединений Cd. CdTe — стратегически важный материал для создания тонкопленочных солнечных элементов, универсальных инфракрасных детекторов и других приборов.

Важный вопрос с точки зрения производственной практики — работа приборов и устройств в различных условиях внешней среды, их долговечность и пожаровзрывобезопасность[1]. Хорошо известно, что любое полупроводниковое соединение имеет тенденцию к деградации и изменению физико-химических свойств. Это обусловлено процессами дефектообразования, которые происходят в том числе из-за теплового воздействия [1]. Чрезвычайно важным представляется понимание этих процессов для применения материалов в экстремальных условиях с сохранением заданных свойств, с минимальным риском возникновения пожаров, аварий и других чрезвычайных ситуаций.

Следует отметить, что пока научные изыскания в этой сфере не дали исчерпывающих результатов. По ряду материалов исследования не проводились, а имеющиеся данные недостаточны или узкопрофильны. Авторы представленной статьи предлагают новые сведения, касающиеся устойчивости к дефектам и применимости материала, испытывающего тепловое воздействие. Цель исследования — изучить особенности деградации в условиях экстремальных температур для создания новых материалов с заданными свойствами.

Материалы и методы. Итак, изучалась работа устройства в случае возникновения экстремальных событий — природного или техногенного пожара. Объектами исследования были три контрольных образца теллурида кадмия. Их сняли с солнечной батареи и подвергли постоянному тепловому воздействию от 20 °C до 1092 °C. Общие данные исследуемых материалов представлены в таблице 1.

Таблица 1

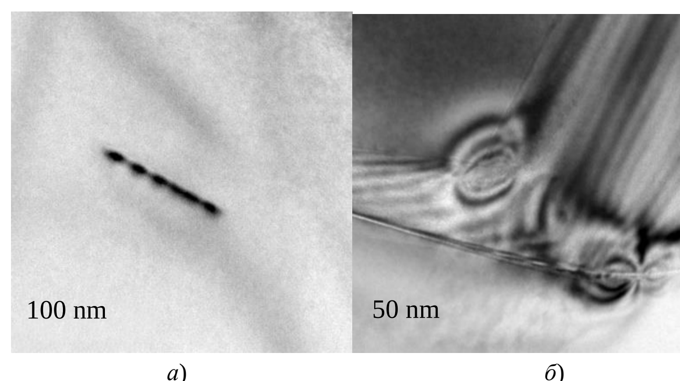
Отдельные свойства и характеристики теллурида кадмия [2–4]

Химическая формула	CdTe
Плотность, г/см^3	5,8585
Температура плавления, °C	1092
Растворимость в воде и других растворителях	Нерастворимый
Кристаллическая структура	Кубическая, сфалерит (цинковая обманка)
Параметр решетки, нм	0,648
Коэффициент Пуассона, υ	0,41
Модуль сдвига, ГПа	9,2
Энергия дефекта упаковки, мДж/м^2	11±1,9
Пожаровзрывобезопасность	Негорючий
Токсичность	Токсичен, особо опасен в водной среде

Базовое экспериментальное исследование проводилось методом просвечивающей электронной микроскопии на приборе JEOL JEM-2100 с предварительной пробоподготовкой образцов согласно базовым методикам [5]. Теоретическая работа строилась на создании математической модели физико-химических превращений в устройствах на основе теллурида кадмия с учетом теплодозы, возникающей при развитии процесса неуправляемого горения. Системы уравнений решались в программном пакете Maple.

Результаты исследования. Экспериментальная часть работы описана в [2, 4]. Полученные данные показали, что воздействие теплового излучения приводит к формированию и активной эволюции дефектной сети (рис. 1), представленной преимущественно ростовыми дислокациями. В отдельных случаях, при наличии в атмосфере кадмия или других веществ появляются преципитаты с трансформацией дислокаций в дислокационные петли или дефекты упаковки [3, 6–7].

[1] ГОСТ 2.1.004-91. *Система стандартов безопасности труда. Пожарная безопасность. Общие требования*. Электронный фонд правовых и нормативно-технических документов. URL: https://docs.cntd.ru/document/9051953 (дата обращения: 17.04.2023).



а) *б*)

Рис. 1. Формирование дефектов в образце CdTe при тепловом воздействии:
а — ~ 20 °С; *б* — более 600 °С. Масштаб в нанометрах

Теоретическая часть исследования включала детальную проработку превращений в контрольных образцах CdTe при воздействии температуры до 1092 °С с шагом 15 °С. При таком характере работы устройств, особенно вблизи температуры плавления, происходит деструкция материала, что прямо связано с образованием и развитием точечных дефектов.

С учетом фиксации температурного режима и предшествующих экспериментальных данных моделировалось образование междоузельных атомов и вакансий, а также их скоплений в виде дислокационных петель и пор в CdTe. Эффективные значения энергии тепловой диссоциации решетки (E_p) и коэффициента теплового рождения пар точечных дефектов (P) позволяют усовершенствовать систему уравнений равновесного распределения дефектов, приведенную в [8–9] к следующему виду:

$$\begin{aligned} Pc_0 + D_I \cdot C_I'' - R \cdot C_I \cdot C_V - 2A_I \cdot C_I^2 = 0, \\ Pc_0 + D_V \cdot C_V'' - R \cdot C_I \cdot C_V - 2A_V \cdot C_V^2 = 0, \end{aligned} \qquad (1)$$

где $P = \nu \cdot \exp(-E_p/kT)$, ν — частота колебания атомов в решетке, k — постоянная Больцмана, T — температура, c_0 — концентрация узлов CdTe, C_I и C_V — эффективные концентрации междоузельных атомов и вакансий, D_I и D_V — коэффициент диффузии (миграции) междоузельных атомов и вакансий, A_I и A_V — коэффициент агломерации (присоединения) междоузельных атомов и вакансий соответственно, R — коэффициент рекомбинации.

Для расчетов используются численные значения указанных величин (таблица 2).

Таблица 2

Численные значения параметров кристалла теллурида кадмия [3, 8–9]

c_0	D_I	D_V	A_I	A_V	R	ν	E_p	P
см$^{-3}$	см^{2}с$^{-1}$	см^{2}с$^{-1}$	см^{3}с$^{-1}$	см^{3}с$^{-1}$	см^{3}с$^{-1}$	с$^{-1}$	эВ	см^{3}с$^{-1}$
$1{,}5 \cdot 10^{22}$	$4{,}2 \cdot 10^{7}$	$8{,}3 \cdot 10^{2}$	$7{,}5 \cdot 10^{4}$	$1{,}1 \cdot 10^{4}$	$1{,}7 \cdot 10^{8}$	10^{13}	1,4	$2{,}6 \cdot 10^{-11}$

Решение системы уравнений (1) представлено на рис. 2, 3. Как отмечалось выше, верхняя кривая соответствует 1092 °С, шаг — 15 °С.

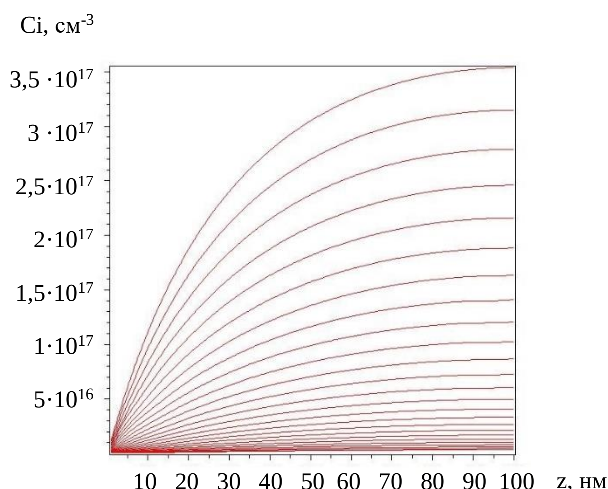


Рис. 2. Концентрации вакансий в образцах CdTe в зависимости от толщины (z) при различных температурах

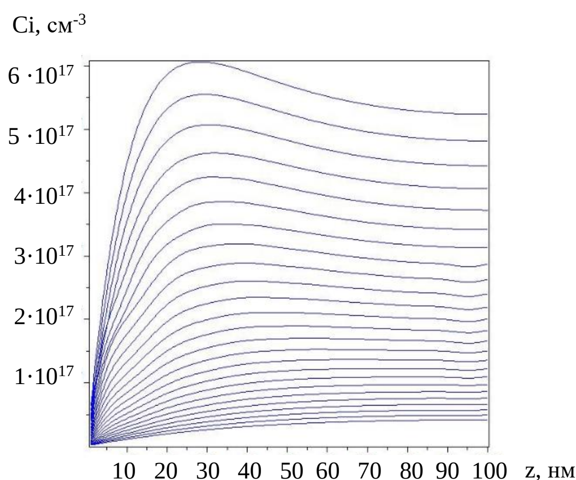


Рис. 3. Концентрации междоузельных атомов в образцах CdTe в зависимости от толщины (z) при различных температурах

Полученные данные позволяют утверждать, что до температуры 400 °C точечные дефекты (вакансии и междоузлия) влияют на физико-химические свойства слабо, с линейным увеличением. При повышении указанной границы фиксируются нелинейные изменения. Это можно объяснить обратным влиянием дефектов (противодействие разрушению полупроводника). Особенно заметна активная деградация при температурах выше 600 °C. Под воздействием температуры 1000 °C теллурид кадмия начинает разрушаться.

Обсуждение и заключение. Представленное исследование подтвердило активные физико-химические превращения в образцах теллурида кадмия при равновесном тепловом воздействии до 1092 °C. Результаты решения модифицированной системы уравнений (1) позволяют утверждать, что с повышением температуры увеличивается деструкция в образцах теллурида кадмия, растет дефектная сеть. Эти процессы становятся причиной выхода из строя оборудования с данным материалом.

Приборы и устройства на основе теллурида кадмия показывают высокую тепловую устойчивость и надежную работу до 100 °C. Однако их использование ограничивается и становится крайне малоэффективным при высоких температурах. В экстремальных условиях более подходящими оказываются такие полупроводниковые материалы, как кремний и германий.

Список литературы

1. Glas F. A simple calculation of energy changes upon stacking fault formation or local crystalline phase transition in semiconductors. *Journal of Applied Physics*. 2008;104(9):093520. https://doi.org/10.1063/1.3009338

2. Мозжерин А.В., Паклин Н.Н. Дефектообразование в теллуриде кадмия. В: *Тр. XXV Междунар. науч.-практ. конф., посвященной памяти генерального конструктора ракетно-космических систем академика М.Ф. Решетнева*. Красноярск: Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева; 2021. С. 581–582.

3. Логинов Ю.Ю, Браун П.Д., Дьюроуз К. *Закономерности образования структурных дефектов в полупроводниках* A_2B_6 . Москва: Логос; 2003. 304 с.

4. Логинов Ю.Ю., Мозжерин А.В., Брильков А.В. Электронно-микроскопические исследования дефектообразования в легированных примесями монокристаллах CdTe, ZnS, ZnSe. *Вестник Сибирского государственного аэрокосмического университета имени академика М.Ф. Решетнева.* 2013;3(49):209–211. https://vestnik.sibsau.ru/en_US/vestnik/902/ (дата обращения: 25.07.2023).

5. Синдо Д., Оикава Т. Аналитическая просвечивающая электронная микроскопия. Москва: Техносфера; 2006. 256 с. URL: https://www.technosphera.ru/lib/book/83 (дата обращения: 25.07.2023).

6. Loginov Y.Y., Mozzherin A.V., Paklin N.N. Particularities of the interstitial atoms and vacancies clusters formation in a thin cadmium telluride foil during in situ electron irradiation in a TEM. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2022;1230:012013. https://doi.org/10.1088/1757-899X/1230/1/012013

7. Горичок И.В. Энтальпия образования дефектов Шоттки в полупроводниках. *Физика твердого тела*. 2012;54(7);1373–1376. URL: http://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/665 (дата обращения: 25.07.2023).

8. Loginov Yu.Yu., Mozzherin A.V., Paklin N.N. Modeling structural defect formation in cadmium telluride during electron irradiation. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2019;467:012007. https://doi.org/10.1088/1757-899X/467/1/012007

9. Паклин Н.Н., Логинов Ю.Ю., Мозжерин А.В. Равновесное распределение дефектов в теллуриде кадмия до воздействия внешних факторов. *Сибирский аэрокосмический журнал.* 2022;23(2):315–320. https://doi.org/10.31772/2712-8970-2022-23-2-315-320

References

1. Glas F. A simple calculation of energy changes upon stacking fault formation or local crystalline phase transition in semiconductors. *Journal of Applied Physics*. 2008;104(9):093520. https://doi.org/10.1063/1.3009338

2. Mozzherin AV, Paklin NN. Defektoobrazovanie v telluride kadmiya. In: *Tr. XXV Mezhdunar. nauch.-prakt. konf., posvyashchennoi pamyati general'nogo konstruktora raketno-kosmicheskikh sistem akademika M.F. Reshetneva.* Krasnoyarsk: Reshetnev Siberian State University of Science and Technology; 2021. P. 581–582.

3. Loginov YuYu, Braun PD, Dyurouz K. *Zakonomernosti obrazovaniya strukturnykh defektov v poluprovodnikakh* A_2B_6 . Moscow: Logos; 2003. 304 p.

4. Loginov YuYu, Mozsherin AV, Brilikov AV. The electron microscopic study of the defect formation in the doped single crystals CdTe, ZnS and ZnSe. *Vestnik Sibirskogo gosudarstvennogo aerokosmicheskogo universiteta imeni akademika M.F. Reshetneva.* 2013;3(49):209–211. https://vestnik.sibsau.ru/en_US/vestnik/902/ (accessed: 25.07.2023).

5. Sindo D, Oikava T. *Analiticheskaya prosvechivayushchaya elektronnaya mikroskopiya*. Moscow: Tekhnosfera; 2006. 256 p. URL: https://www.technosphera.ru/lib/book/83 (accessed: 25.07.2023).

6. Loginov YY, Mozzherin AV, Paklin NN. Particularities of the interstitial atoms and vacancies clusters formation in a thin cadmium telluride foil during in situ electron irradiation in a TEM. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2022;1230:012013. https://doi.org/10.1088/1757-899X/1230/1/012013

7. Gorichok IV. Enthalpy of formation of schottky defects in semiconductors. *Physics of the Solid State*. 2012;54(7);1373–1376. URL: http://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/665 (accessed: 25.07.2023).

8. Loginov YuYu, Mozzherin AV, Paklin NN. Modeling structural defect formation in cadmium telluride during electron irradiation. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2019;467:012007. https://doi.org/10.1088/1757-899X/467/1/012007

9. Paklin NN, Loginov YuYu, Mozzherin AV. Equilibrium distribution of defects in cadmium telluride before exposure to external factors. *The Siberian Aerospace Journal*. 2022;23(2):315–320. https://doi.org/10.31772/2712-8970-2022-23-2-315-320

Поступила в редакцию 28.07.2023
Поступила после рецензирования 08.08.2023
Принята к публикации 11.08.2023

Об авторах:

Александр Владимирович Мозжерин, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры ЮНЕСКО новых материалов и технологий Сибирского федерального университета (660041, РФ, Красноярский край, г. Красноярск, пр. Свободный, 79), AuthorID, ORCID, Amozzherin@sfu-kras.ru

Николай Николаевич Паклин, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры теоретической физики и волновых явлений Сибирского федерального университета (660041, РФ, Красноярский край, г. Красноярск, пр. Свободный, 79), ORCID, AuthorID, Npaklin@sfu-kras.ru

Заявленный вклад соавторов:

Авторы внесли равноценный вклад в постановку задач и цели исследования, проведение экспериментов, расчеты, формулирование выводов и корректировку текста статьи.

Конфликт интересов: авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

Received 28.07.2023
Revised 08.08.2023
Accepted 11.08.2023

About the Authors:

Aleksandr V. Mozzherin, Cand. Sci. (Phys.-Math.), Associate Professor of the UNESCO New Materials and Technologies Department, Siberian Federal University (79, Svobodny Ave., Krasnoyarsk Territory, Krasnoyarsk, 660041, RF), AuthorID, ORCID, Amozzherin@sfu-kras.ru

Nikolay N. Paklin, Cand. Sci. (Phys.-Math.), Associate Professor of the Theoretical Physics and Wave Phenomena Department, Siberian Federal University (79, Svobodny Ave., Krasnoyarsk Territory, Krasnoyarsk, 660041, RF), ORCID, AuthorID, Npaklin@sfu-kras.ru

Claimed contributorship:

The authors have made an equal contribution to the formulation of research objectives and goals, conducting experiments, calculations, drawing conclusions and correcting the text of the article.

Conflict of interest statement: the authors do not have any conflict of interest.

All authors have read and approved the final manuscript.